

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-085194

(43)Date of publication of application : 02.04.1996

(51)Int.CI. B32B 27/36  
B29C 55/12  
B32B 27/08  
B65D 65/40  
// B29K 67:00  
B29L 9:00

(21)Application number : 06-221522

(71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 16.09.1994

(72)Inventor : HACHIFUSA KAZUYA

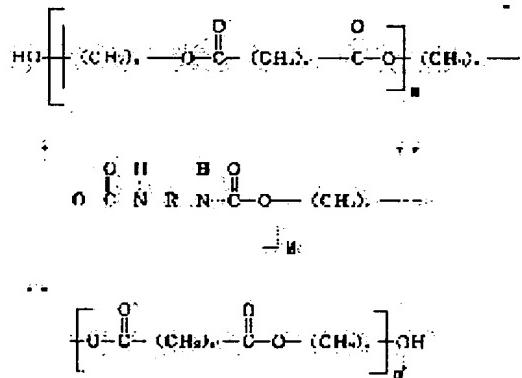
KONO MICHINORI  
TANIGUCHI MASAYUKI

## (54) LAMINATED FILM

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain heat seal suitability and biodegradability by a method wherein the unoriented film of the thermoplastic polymer of aliphatic glycol, aliphatic dicarboxylic acid, aliphatic polyester polyol and aliphatic polyester, shown by a formula, is laminated on the biaxially oriented film of thermoplastic polymer of copolymer of polylactic acid.

**CONSTITUTION:** A laminated film is constituted by a method wherein the thermoplastic polymer unoriented film of aliphatic polyester shown by a formula (here: m, m'≥30, M≥1, n, n'≤10 of even number, R is residue of di-isocyanate) and having the number-average molecular weight of 10000 or more, which can be obtained by reacting polyfunctional isocyanate on aliphatic polyester polyol having a hydroxyl base terminal end obtained by reacting dehydrate reaction and deglycol reaction under the existence or no-existence of aliphatic glycol, aliphatic dicarboxylic acid, small amount of alcohol having polyhydric alcohol of higher than tervalent, polyhydric oxycarboxylic acid or polyhydric carboxyl of higher than tervalent, and the biaxially oriented film of thermoplastic polymer of copolymer of polylactic acid or lactic acid and oxycarboxylic acid are laminated.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3520574

[Date of registration] 13.02.2004

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-85194

(43)公開日 平成8年(1996)4月2日

(51) Int.Cl. <sup>a</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/36		9349-4F		
B 2 9 C 55/12		7639-4F		
B 3 2 B 27/08		9349-4F		
B 6 5 D 65/40	A			
// B 2 9 K 67:00				

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁) 最終頁に続ぐ

(21)出願番号	特願平6-221522	(71)出願人	000003193 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号
(22)出願日	平成6年(1994)9月16日	(72)発明者	八房 和也 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印 刷株式会社内
		(72)発明者	河野 通紀 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印 刷株式会社内
		(72)発明者	谷口 正幸 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印 刷株式会社内

(54)【発明の名称】 積層フィルム

(57)【要約】

【目的】生分解性を有し、かつ、透明性、ガスバリア性、内容物保存性等をはじめ包装袋としての強度、包装袋を製造するヒートシール適性など従来の汎用性を有する包装袋として利用できる積層フィルムを提供すること。

【構成】ウレタン結合を含むか含まない合成脂肪族系ポリエステルを主成分とする熱可塑性ポリマーの未延伸フィルム2とポリ乳酸または乳酸とオキシカルボン酸のコポリマーを主成分とする熱可塑性ポリマーの二軸延伸フィルム1を積層してなる積層フィルムと、ポリ乳酸または乳酸とオキシカルボン酸のコポリマーを主成分とする熱可塑性ポリマーの二軸延伸フィルムを積層してなる積層フィルムを提供し、また前記二軸延伸フィルムの少なくとも片面に金属酸化物薄膜層3を含むことを特徴とする。



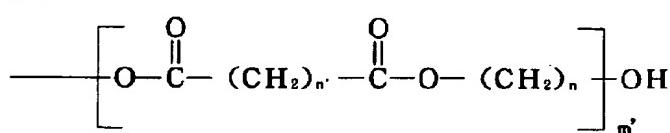
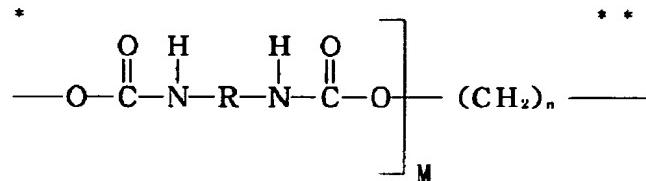
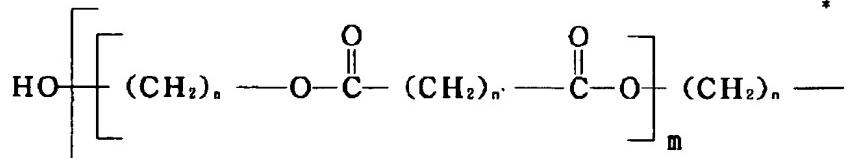
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(1) 脂肪族(環状脂肪族を含む)グリコール  
 (2) 脂肪族(環状脂肪族を含む)ジカルボン酸(またはその酸無水物)  
 を主成分とし、  
 (3) 少量の、三価以上の多価アルコール、多価オキシカルボン酸(またはその酸無水物)、または三価以上の\*

## \* 多価カルボン酸(またはその酸無水物)

の存在下または非存在下に脱水反応および脱グリコール反応させて得られるヒドロキシル基末端を有する脂肪族ポリエステルポリオールに、さらに多官能イソシアナートを反応させて得られる数平均分子量1万以上の脂肪族ポリエステル

【化1】



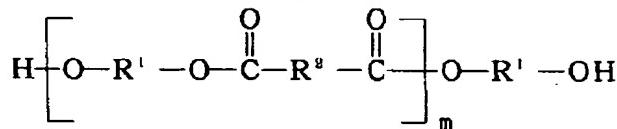
(式中m, m' ≥ 30, M ≥ 1であり、n, n' ≤ 10 の偶数、Rはイソシアナート残基。)を主成分とする  
 の熱可塑性ポリマーの未延伸フィルムと、  
 ポリ乳酸または乳酸とオキシカルボン酸のコポリマーを  
 主成分とする熱可塑性ポリマーの二軸延伸フィルムとを  
 積層してなることを特徴とする積層フィルム。

【請求項2】(1) 脂肪族(環状脂肪族を含む)グリコール  
 (2) 脂肪族(環状脂肪族を含む)ジカルボン酸(またはその酸無水物)

※を主成分とし

30 (3) 少量の、三価以上の多価アルコール、多価オキシカルボン酸(またはその酸無水物)、または三価以上の多価カルボン酸(またはその酸無水物)の存在下または非存在下にエステル化反応を行い、生成したポリエステルポリオールを触媒の存在下180~230°Cの温度および0.005~0.1mmHgの高真空中で脱グリコール反応を行って得られる数平均分子量2万5千~7万の脂肪族ポリエステル

【化2】



(式中、mは必要な重合度、R¹およびR²は炭素数2~10のアルキレン基。但し、少量の上記(3)成分が存在する場合には分岐も有り得る。)で表されメルトフローレート(JIS法、190°C、荷重2.16kg)が0.01~10.0g/10分の樹脂を主成分とする熱可塑性ポリマーの未延伸フィルムと、

ポリ乳酸または乳酸とオキシカルボン酸のコポリマーを

主成分とする熱可塑性ポリマーの二軸延伸フィルムとを積層してなることを特徴とする積層フィルム。

【請求項3】前記二軸延伸フィルムの少なくとも片面に金属酸化物薄膜層を含むことを特徴とする請求項1、2記載の積層フィルム。

【発明の詳細な説明】

50 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、食品、医薬品、トイレタリー用品等の包装分野に用いられる包装フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年のプラスチック包装材料の使用後のゴミ廃棄物問題の解決策のひとつとして、自然界の微生物によって分解される生分解性プラスチックが注目され検討が進められている。さらに、このような生分解性プラスチックを用いて包装材料にする試みが精力的に行われている。

【0003】このような生分解性を有するプラスチックとして3-ヒドロキシブチレート・3-ヒドロキシバリレート共重合体やポリ乳酸、乳酸とオキシカルボン酸の共重合体などがある。

【0004】また、(1)脂肪族(環状脂肪族を含む)グリコールと、(2)脂肪族(環状脂肪族を含む)ジカルボン酸(またはその酸無水物)とを主成分とし、

(3)少量の、三価以上の多価アルコール、多価オキシカルボン酸(またはその酸無水物)、または三価以上の多価カルボン酸(またはその酸無水物)の存在下または非存在下に脱水反応および脱グリコール反応させて得られるヒドロキシル基末端を有する脂肪族ポリエステルポリオールに、さらに多官能イソシアートを反応させて得られる数平均分子量1万以上の脂肪族ポリエステル(化1)(式中m, m'≥30, M≥1であり、n, n'≤10の偶数、Rはジイソシアート残基。)(以下、「ウレタン結合を含む合成脂肪族系ポリエステル」とする)が開発されている。

【0005】また、(1)脂肪族(環状脂肪族を含む)グリコールと、(2)脂肪族(環状脂肪族を含む)ジカルボン酸(またはその酸無水物)とを主成分とし、

(3)少量の、三価以上の多価アルコール、多価オキシカルボン酸(またはその酸無水物)、または三価以上の多価カルボン酸(またはその酸無水物)の存在下または非存在下にエステル化反応を行い、生成したポリエステルポリオールを触媒の存在下180~230°Cの温度および0.005~0.1mmHgの高真空中で脱グリコール反応を行って得られる数平均分子量2万5千~7万の脂肪族ポリエステル(化2)(式中、mは必要な重合度、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は炭素数2~10のアルキレン基。但し、少量の上記(3)成分が存在する場合には分岐も有り得る。)で表され、メルトフローレート(JIS法、190°C、荷重2.16kg)が0.01~100g/10分の樹脂、のいずれか、を主成分とする熱可塑性ポリマーの未延伸フィルムと、ポリ乳酸または乳酸とオキシカルボン酸のコポリマーを主成分とする熱可塑性ポリマーの二軸延伸フィルムとを積層してなることを特徴とする積層フィルムを提供する。また、前記二軸延伸フィルムの少なくとも片面に金属酸化物薄膜層を含むことを特徴とする積層フィルムを提供する。

【0006】これらの生分解性プラスチックは、個々には透明性を有するものやヒートシール性等を有するものもある。しかし、近年の包装材料に求められる機能は、透明性、ガスバリア性、内容物保存性等をはじめ包装袋

としての強度、包装袋を製造するヒートシール適性など、多種多用でかつその要求も厳しいものであり、現時点では生分解性のプラスチックの包装材料への利用の、特に軟包装材の分野では、これらの要求を満足するものが得られてなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこれらの問題点を解決するためになされたものであり、その課題とするところは、生分解性を有し、かつ、透明性、ガスバリア性、内容物保存性等をはじめ包装袋としての強度、包装袋を製造するヒートシール適性など従来の汎用性を有する包装袋として利用できる積層フィルムを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明はこの課題を解決するため、(1)脂肪族(環状脂肪族を含む)グリコール(2)脂肪族(環状脂肪族を含む)ジカルボン酸(またはその酸無水物)を主成分とし、(3)少量の、三価以上の多価アルコール、多価オキシカルボン酸(またはその酸無水物)、または三価以上の多価カルボン酸(またはその酸無水物)の存在下または非存在下に脱水反応および脱グリコール反応させて得られるヒドロキシル基末端を有する脂肪族ポリエステルポリオールに、さらに多官能イソシアートを反応させて得られる数平均分子量1万以上の脂肪族ポリエステル(化1)(式中m, m'≥30, M≥1であり、n, n'≤10の偶数、Rはジイソシアート残基。)、あるいは存在下または非存在下にエステル化反応を行い、生成したポリエステルポリオールを触媒の存在下180~230°Cの温度および0.005~0.1mmHgの高真空中で脱グリコール反応を行って得られる数平均分子量2万5千~7万の脂肪族ポリエステル(化2)(式中、mは必要な重合度、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は炭素数2~10のアルキレン基。但し、少量の上記(3)成分が存在する場合には分岐も有り得る。)で表されメルトフローレート(JIS法、190°C、荷重2.16kg)が0.01~100g/10分の樹脂、のいずれか、を主成分とする熱可塑性ポリマーの未延伸フィルムと、ポリ乳酸または乳酸とオキシカルボン酸のコポリマーを主成分とする熱可塑性ポリマーの二軸延伸フィルムとを積層してなることを特徴とする積層フィルムを提供する。また、前記二軸延伸フィルムの少なくとも片面に金属酸化物薄膜層を含むことを特徴とする積層フィルムを提供する。

【0009】以下、本発明を図面により詳細に説明する。図1に本発明の一例である、積層フィルムの断面を示す。基材フィルム1は、ポリ乳酸または乳酸とオキシカルボン酸のコポリマーを主成分とする熱可塑性ポリマーの二軸延伸フィルムである。ポリ乳酸または乳酸とオキシカルボン酸を主成分とする熱可塑性ポリマーは生分解性を有し、また、透明性がすぐれている。

【0010】このポリマーを二軸に延伸してなる二軸延伸フィルムは、これらの特性を損なうことなく、さらに光沢性、引張強度特性、耐熱性が向上する。用いるフィルムの厚みは用途によって限定されるが、 $6 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下が望ましい。 $6 \mu\text{m}$ 未満はフィルムとしての強度が得られない上に製造が困難である。また、 $50 \mu\text{m}$ より厚くては軟包材の用途にはフィルムとしてのコシが強すぎて使用しづらいと同時に生分解するのに時間を要してしまう。

【0011】シーラント層2は、ウレタン結合を含む合成脂肪族系ポリエステル、またはウレタン結合を含まない合成脂肪族系ポリエステルを主成分とする熱可塑性ポリマーの未延伸フィルムである。

【0012】ウレタン結合を含む合成脂肪族系ポリエステルの一般的合成方法は、特開平4-189822号公報に開示されている。また、ウレタン結合を含まない合成脂肪族系ポリエステルの一般的合成方法は本発明者らによって特願平4-122205号に出願されている。

【0013】この合成脂肪族系ポリエステルを主成分とする熱可塑性ポリマー未延伸フィルムは生分解性を有し、透明で、すぐれた熱接着性を有するフィルムである。単体フィルムとして包装袋に用いることも可能であるが、 $50 \mu\text{m}$ 以下の薄いフィルムで用いると包装袋としてのコシが弱く、 $50 \mu\text{m}$ 以上の厚いフィルムで用いると透明性や分解性が悪くなり、いずれにせよ単体フィルムではヒートシールによる製袋や内容物充填密封の装置が特殊となり、汎用性に欠けるものである。

【0014】図2に示す、本発明のもう一つの例における金属酸化物薄膜層3は、ポリ乳酸または乳酸とオキシカルボン酸のコポリマーを主成分とする熱可塑性ポリマーの二軸延伸フィルムの少なくとも片側に形成される。

【0015】本発明に用いる金属酸化物としては、酸化マグネシウム、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化スズ、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化カルシウム等が挙げられ、真空蒸着法やスパッタリング法等の形成手段によって該二軸延伸フィルム上に該金属酸化物薄膜層を形成する。

【0016】これらの金属酸化物薄膜層は透明性を有し、さらに極めて高いガスバリヤ性を有する。薄膜層の厚さは $100 \sim 3000 \text{\AA}$ が適当である。 $3000 \text{\AA}$ 以上では膜に亀裂や剥離が生じ易く、一方、 $100 \text{\AA}$ 以下では安定したガスバリヤ性が得られない。

【0017】ポリ乳酸または乳酸とオキシカルボン酸のコポリマーを主成分とする熱可塑性のポリマーの二軸延伸フィルムおよび少なくとも片側に金属酸化物薄膜層の有する該二軸延伸フィルムと該合成脂肪族系ポリエステルを主体とする熱可塑性ポリマーの未延伸フィルムの積層方法は特に限定するものではないが、ウレタン系の接着剤を用いたドライラミネット法、ウェットラミネット法が一般的であり、望ましい。

## 【0018】

【作用】基材フィルムとしてポリ乳酸または乳酸とオキシカルボン酸のコポリマーを主成分とする熱可塑性のポリマーの二軸延伸フィルムを用い、シーラントフィルムとして合成脂肪族系ポリエステルを主体とする熱可塑性ポリマーの未延伸フィルムを積層した積層フィルムは、該シーラントフィルムがヒートシール可能な温度より該基材フィルムが高い耐熱性を有するため、汎用の製袋機での製袋や内容物の充填密封のヒートシールが安定して行える。また、基材フィルムとシーラントフィルム共に透明性を有し、かつ基材フィルムは光沢性も有することから商品性の高く、さらには土中への埋立やコンポスト等によって分解する包装袋を得ることができる。また、さらに基材フィルムの少なくとも片面に透明性の有する金属酸化物薄膜層を設けることで高いガスバリヤ性も付与された包装袋が得られる。

## 【0019】

## 【実施例】

<実施例1>重量平均分子量6万のL-乳酸とグリコール酸の1:1のコポリマーから逐次二軸延伸装置を用いて厚さ $15 \mu\text{m}$ の二軸延伸フィルムを得た。一方、1,4ブタンジオール100重量部とコハク酸125重量部とから合成されたポリエステル100重量部に対してカップリング剤のヘキサメチレンジソシアート1.5重量部を混合反応させて(化1)を合成し、数平均分子量42000、重量平均分子量206000、メルトフローレイト0.5g/10分のポリマーを得た。このポリマーをキャスト法で厚さ $30 \mu\text{m}$ の未延伸フィルムを得た。得られた二軸延伸フィルムと未延伸フィルムをウレタン系の接着剤を用いてドライラミネット法で積層し、積層フィルムを得た。

【0020】<実施例2>1,4ブタンジオール100重量部とコハク酸122重量部とからテトライソプロポキシチタン触媒の存在下 $220^\circ\text{C}$ 、 $0.2 \text{ mmHg}$ 以下の高真空中の縮重合反応させて(化2)を合成し、数平均分子量35000、重量平均分子量164000、メルトフローレイト1.1g/10分のポリマーを得、このポリマーをキャスト法で厚さ $30 \mu\text{m}$ の未延伸フィルムを得た。実施例1で用いた未延伸フィルムの代わりにこの未延伸フィルムを用いて、実施例1で用いた二軸延伸フィルムと実施例1と同様に積層し、積層フィルムを得た。

【0021】<実施例3>実施例1で用いた二軸延伸フィルムの片面に抵抗加熱方式による真空蒸着装置により酸化珪素を約 $400 \text{\AA}$ の厚さに蒸着し金属酸化物薄膜層を形成した。

【0022】このフィルムの金属酸化物薄膜層面と実施例1で用いた未延伸フィルムをウレタン系の接着剤でドライラミネット法によって積層し積層フィルムを得た。

【0023】実施例1～3で得られた積層フィルムの透

明性（曇価）、酸素ガス透過度、水蒸気透過度の測定を行った結果を表1に示す。いずれの積層フィルムも透明性は良く、また、実施例3の積層フィルムはガスバリヤ性も優れたものであった。

【0024】

【表1】

	曇価 (%)	酸素ガス透過度 (cc/m <sup>2</sup> /day/atm)	水蒸気透過度 (g/m <sup>2</sup> /day)
実施例1	1.0	9.0	2.5
実施例2	1.0	10.0	2.7
実施例3	1.2	2	4

【0025】また、これらの積層フィルムを用いて縦ピロー型の製袋充填機であらわれを充填した袋を作成した。このときのヒートシール温度は125°Cで行った。いずれの積層フィルムでも充填密封はヒートシールのトラブルもなく、また、しわの無い袋が得られた。また、これらの積層フィルムを40°Cの堆肥中に埋没させたところ、いずれの積層フィルムも6ヶ月後には分解してフィルムを確認することは困難であった。

\*20

\*【0026】

【発明の効果】本発明の積層フィルムを用いれば、汎用の製袋機での製袋や内容物の充填密封のヒートシールが安定して行え、透明性を有し、光沢性もすぐれ、さらには土中への埋立やコンポスト等によって分解する包装袋を得ることができる。また、さらに基材フィルムの少なくとも片面に透明性の有する金属酸化物薄膜層を設けることで高いガスバリヤ性も付与された包装袋が得られる。

【0027】

【図面の簡単な説明】

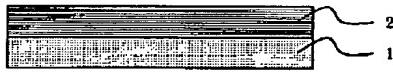
【図1】本発明の積層フィルムの一実施例を示す断面図である。

【図2】本発明の積層フィルムの一実施例を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1…基材フィルム
- 2…シーラントフィルム
- 3…金属酸化物薄膜層

【図1】



【図2】




---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 29 L 9:00